



TITLE:

N-フェニルエチレンイミンの開環
重合反応に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

近藤, 富造

CITATION:

近藤, 富造. N-フェニルエチレンイミンの開環重合反応に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213578>

RIGHT:

氏 名	近 藤 富 造
	こん どう とみ ぞう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 252 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	N-フェニルエチレンイミンの開環重合反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は含窒素三員環化合物である N-フェニルエチレンイミンの重合反応に関するもので、N-フェニルエチレンイミンの単独重合反応および β -プロピオラクトンとの共重合反応に関する研究の 2 編よりなり、前者は緒論、本論 5 章および結語より、後者は緒論、本論 4 章および結語よりなりたっている。

まず序においては、イオン重合触媒によって開始される単独および共重合反応の素反応論研究の歴史的背景を述べ、特に触媒の構造と重合活性の関係を明らかにする研究の必要性を論じ、液相極性反応としてのイオン重合反応の素反応速度と溶媒の分子構造あるいは物理的性質との間の定量的な関係を解明することの必要性を特に強調している。

第 I 編、第 1 章においては、各種カルボン酸触媒による N-フェニルエチレンイミンの重合反応の概要を研究し、重合体の構造および物性を明らかにするとともに、速度論的解析を行なって素反応の速度定数を決定し、触媒として用いたカルボン酸の種類および酸性との関係について研究している。

第 2 章においては、重合触媒として各種塩化アルキルを用いた場合の速度論的研究を行ない、触媒の構造と重合活性の関係を求め、開始反応を類似の反応であるメンシュトキン反応との関連において考察し、触媒活性と塩化アルキルの結合解離エネルギーおよびアルキルラジカルの電子的性質との関係を調べている。さらに、本考察に必要な多原子分子の結合解離エネルギーおよび結合の部分的イオン性を推算する方法についても研究している。

第 3 章においては、ギ酸触媒による N-フェニルエチレンイミンの単独重合反応におよぼす溶媒の影響について研究し、重合反応速度と溶媒の濃度、溶媒の求核配位性および誘電率との関係を調べ、本重合反応におよぼす溶媒の作用機構を定量的に研究している。

第 4 章においては、第 3 章の研究結果を発展させ、誘電率あるいは求核性の異なる二種類の溶媒の混合物中でギ酸触媒による N-フェニルエチレンイミンの重合反応を行ない、重合反応速度におよぼす溶媒の誘電率、求核性および溶媒組成の影響を定量的に研究している。

第5章では、第3章および第4章において得られた溶媒作用の定量的研究結果をカチオンおよびアニオン重合反応に拡張し、各素反応におよぼす溶媒の影響を統一的に解釈する方法について述べている。

第Ⅱ編は N-フェニルエチレンイミンと β -プロピオラク톤の共重合反応に関する研究結果をまとめたものである。すなわち、本共重合反応における成分モノマーの重合速度および生成共重合体の組成に注目し、これらと触媒の構造および溶媒の組成あるいは物理的性質との関係を研究し、本共重合反応における素反応の機構を明らかにしようとしたものである。

第6章においては、N-フェニルエチレンイミンと β -プロピオラク톤との共重合反応を行ない、生成共重合体の物理的性質を測定し、共重合体の加水分解生成物との比較結果から主鎖にエステル基を含む鎖状共重合体であることを明らかにし、さらに両単量体の反応性比を決定している。

第7章は本共重合反応の開始および生長反応機構の研究である。まず、単量体と類似の構造をもつ化合物を添加した場合の共重合反応速度の変化、および各種ブレンステッド酸触媒の活性を測定している。さらに、両単量体の単量体反応性比と、触媒として用いた酸の pKa との関係について調べ、両単量体の重合速度と pKa の関係と共重合組成曲線と pKa の関係との一致性について吟味している。

第8章は、本共重合反応におよぼす単独溶媒の影響を研究したものである。すなわち、14種類の溶媒を用いた場合の共重合反応速度および共重合体組成の変化を測定し、溶媒の求核性および親電子性などの電子的性質ならびに溶媒の誘電的性質との間の定量的な関係について述べている。

第9章では、第Ⅰ編第3章、第4章および第5章ならびに第Ⅱ編第8章までにおいて得られた溶媒作用に関する系統的な研究結果に基づいて、本共重合反応におよぼす二成分混合溶媒の影響を定量的に研究したものである。すなわち、共重合反応速度および共重合体組成と二成分混合溶媒の組成の関係を調べ、溶媒の電子的および誘電的性質との関連において本共重合反応におよぼす溶媒の作用機構を定量的に解釈する方法について述べている。

総括と結論は本研究において行なった内容の総括と主要な結論をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は N-フェニルエチレンイミンの単独重合反応および β -プロピオラク톤との共重合反応について、反応を組み立てている素反応の速度と触媒の構造および溶媒の物理的性質との関係を定量的に研究した結果をまとめたもので、その主な成果の要旨はつぎの通りである。

1. 各種カルボン酸触媒による N-フェニルエチレンイミンの重合活性は酸の pKa が小さいほど大きく、強酸 (pKa=0.23~2.80) 触媒の場合は迅速開始型、弱酸 (pKa=2.85~4.87) 触媒の場合は緩慢開始型で、移動反応は起こらず、強酸存在下あるいは高温で起こる失活反応がピペラジン環形成反応であることなど、本重合反応の特徴を明らかにした。

2. 塩化アルキル触媒による重合反応の速度および重合体収量の経時変化を表現する速度式を提出し、触媒の開始係数と重合活性の関係に基づいて類似の低分子反応であるメンシュトキン反応の速度との関係を明らかにしている。また、塩化アルキルにおけるアルキルラジカルのイオン化ポテンシャルと電子親和力の差と塩化アルキルの触媒活性の間に一定の関係があることを見い出している。さらに、この考察に関

連して、多原子分子の結合解離エネルギーを推算する新しい方法を提出している。

3. 辛酸触媒による本重合反応において、溶媒が生長反応に影響することを明らかにし、11種類の溶媒を用いた場合の結果を、溶媒濃度、誘電率および求核性の三因子を用いて定量的に表わす式を提出している。また、二成分混合溶媒を用いた場合にもこの式が実験結果を満足に表現しうるものであることを確かめている。さらに、ここで得られた溶媒作用の研究結果を一般のイオン重合反応に拡張した理論を提出し、多くの実験事実を解釈しうることを明らかにしている。

4. N-フェニルエチレンイミンと β -プロピオラク톤の共重合体の構造を明らかにし、両単量体の単量体反応性比を決定している。つぎに、本共重合反応がブレンステッド酸によって開始されることを明らかにし、共重合反応における両単量体の重合速度が酸のpKaが小さいほど大きいこと、および重合速度のpKa依存性は単量体によって異なることを明らかにして両者の関係を表わす実験式を提出している。

5. 本共重合反応の反応速度および共重合体組成におよぼす14種類の溶媒の影響を調べ、共重合反応速度は溶媒の誘電率が大きいほど大きく、求核性が大きいほど小さいことを確めた。また、誘電率が小さいほど、求核性が大きいほど β -プロピオラク톤は共重合しやすいが、低誘電率溶媒中では求核性によらず一定であることを明らかにした。これらの事実はN-フェニルエチレンイミンの重合におよぼす溶媒の影響が β -プロピオラク톤のそれよりも著しいことを示し、前者は溶媒の求核性の、後者は親電子性の影響によるものと結論している。さらに、溶媒の誘電率が同程度で求核性の差が非常に大きい三種類の二成分系混合溶媒中の実験を行なって上述の推論を確かめ、共重合反応速度および共重合体組成を溶媒の電子的性質、組成および混合溶媒の誘電率を用いて表わす式を導き、実験事実を定量的に説明できることを明らかにした。

以上を要するに本論文はN-フェニルエチレンイミンの開環重合反応に関して、単独重合および共重合反応における触媒および溶媒の作用を定量的に解明したものであって、これらの成果は学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。